

PCT/JP 2004/008959

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

18.06.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 9 月 1 7 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 2 4 2 6 8

[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 2 4 2 6 8]

出 願 人
Applicant(s): 株式会社トクヤマ

REC'D 06 AUG 2004

WIPO PCT

BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 7 月 2 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋

出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 6 4 7 1 6

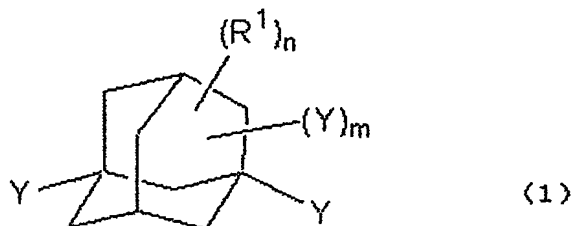
【書類名】 特許願
【整理番号】 TKP0309172
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
 【氏名】 竹中 潤治
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
 【氏名】 山本 博将
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
 【氏名】 田中 健次
【特許出願人】
 【識別番号】 000003182
 【氏名又は名称】 株式会社トクヤマ
 【代表者】 中原 茂明
 【連絡先】 東京都渋谷区渋谷3丁目3番1号 株式会社トクヤマ 知的財産
部 電話03-3499-8946
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-175754
 【出願日】 平成15年 6月20日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 003584
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

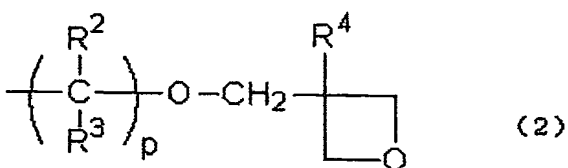
下記式 (1)

【化 1】



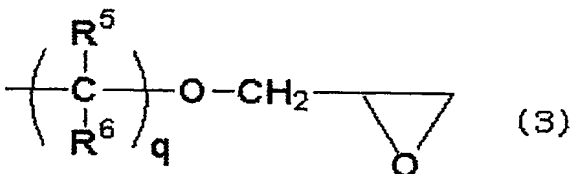
〔式中、 R^1 は炭素数 1～4 のアルキル基またはフッ素原子であり、 m は 0～2 の整数であり、 n は 0～2 の整数であり、 Y は下記式 (2)

【化 2】



(式中、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子または炭素数 1～4 のアルキル基であり、 R^4 はメチル基又エチル基であり、 p は 0～4 の整数である) で表される基または、下記式 (3)

【化 3】



(式中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ前記 R^2 及び R^3 と同義であり、 q は 0～4 の整数である。) で示される基である。〕
で表される硬化性アダマンタン化合物。

【請求項 2】

前記式 (1) において、 n 、 p 及び q が全て 0 である請求項 1 に記載の硬化性アダマンタン化合物。

【書類名】明細書

【発明の名称】硬化性アダマンタン化合物

【技術分野】

【0001】

本発明は、封止材や接着剤等として有用な新規な硬化性アダマンタン化合物に関する。更に詳しくは、硬化性官能基としてオキセタニル基もしくはエポキシ基を有する硬化性アダマンタン化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

アダマンタン誘導体は非芳香族性であり、かつ剛直であるという特異な構造を有するため、様々な分野で注目されている。例えば、光学特性、耐熱性に優れたプラスチックレンズ用モノマーとしてアダマンタンジカルボン酸ジアリル（特許文献1参照）やアダマンタンジ（メタ）アクリレート誘導体（特許文献2参照）が知られており、また、密着性、耐光性、耐薬品性、硬度に優れたコーティング組成物用モノマー或いは塗料用モノマーとして（メタ）アクリル基を有する特定のアダマンタン化合物が知られている（特許文献3及び4参照）。

【0003】

【特許文献1】特開昭63-100537号公報

【特許文献2】特開昭63-307844号公報

【特許文献3】特開2000-327950号公報

【特許文献4】特開2000-327994号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

これら化合物から得られる硬化体は、何れもアダマンタン骨格を有することに起因する優れた光学特性および耐熱性を示す。しかしながら、このような物性が要求される各種用途において、要求されるその他物性は様々であり、このような多様な要求に応えるためには、新規な硬化性アダマンタン化合物の開発が不可欠である。別言すれば、硬化性アダマンタン化合物をモノマーとして使用することは樹脂に優れた光学物性や耐熱性を付与する有効な手段と成り得るが、現在知られている硬化性アダマンタン化合物は限られており、その用途が限られているのが現状である。そこで、本発明は、技術の豊富化のため、工業的に有用な新規な硬化性アダマンタン化合物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

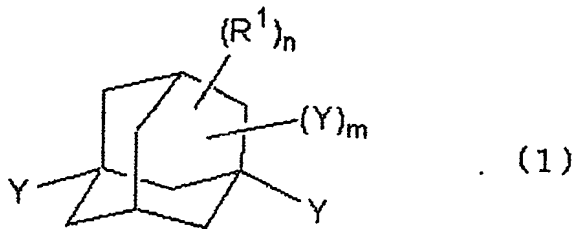
本発明者等は、上記目的を達成すべく鋭意検討を行なった。その結果アダマンタン骨格の1位と3位に重合可能な官能基としてオキセタニル基及び／またはエポキシ基を導入した新規な硬化性アダマンタン化合物は、光学特性、耐熱性および耐光性が高い硬化体を与えるばかりでなく硬化時の収縮が小さいため、光学用途や高耐熱用途等の各種接着剤や半導体レーザー用途等の封止材として好適に使用できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

即ち、本発明は、下記式（1）

【0007】

【化1】

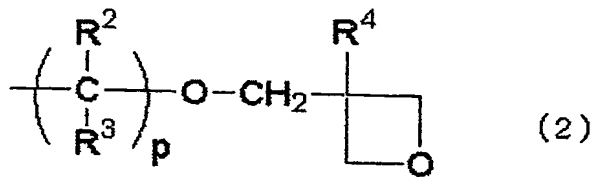


【0008】

式中、 R^1 は炭素数 1～4 のアルキル基またはフッ素原子であり、 m は 0～2 の整数であり、 n は 0～2 の整数であり、 Y は下記式 (2)

【0009】

【化2】

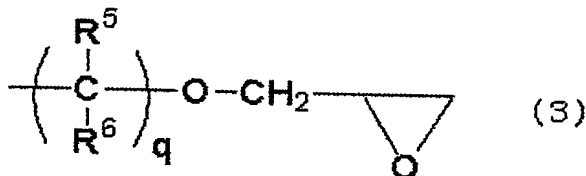


【0010】

(式中、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子または炭素数 1～4 のアルキル基であり、 R^4 はメチル基又エチル基であり、 p は 0～4 の整数である) で表される基または、下記式 (3)

【0011】

【化3】



【0012】

(式中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ前記 R^2 及び R^3 と同義であり、 q は 0～4 の整数である。) で示される基である。} で表される硬化性アダマンタン化合物である。

【発明の効果】

【0013】

従来、接着剤や封止材の用途にはオキセタニル基やエポキシ基を有するビスフェオール F 型などの脂肪族系やビスフェノール A 型やノボラック型などの芳香族系の化合物が使用されているが、前者から得られる硬化体には耐熱性が低いという問題があり、後者から得られる硬化体には、耐光性が低く、短波長領域での透明性が低く、紫外線により経時的に着色したり機械的な物性が低下したりする、さらには樹脂の屈折率が低い等の問題がある。これに対し、本発明の硬化性アダマンタン化合物は、光学物性、耐熱性、耐光性に優れた硬化体を与え、しかも硬化時の収縮が小さいという特徴を有する。したがって、該化合物は各種プラスチック基板原料、コーティング材原料、接着剤原料、封止材原料等に好適に使用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明の硬化性アダマンタン化合物は、前記式(1)で表されるように、アダマンタン骨格の2つの橋頭位(具体的は1位及び3位)に基-Yの形でオキシタニル基及び/またはエポキシ基を有する。このことにより、該化合物を容易に製造することが出来る。

【0015】

前記式(1)中の R^1 は炭素数1~4のアルキル基またはフッ素原子を意味する。当該アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等を挙げることができる。これらの中でも、合成しやすいという理由から R^1 はメチル基であるのが好適である。また、分子内に存在する R^1 の数を表す n は0~2であるが、合成のしやすさ及び得られる硬化体の耐熱性の観点から、 n は2であるのが好適である。当該 n が1又は2のとき、 R^1 の結合位置は1位及び3位以外の位置であれば特に限定されないが、5位、7位といった橋頭位であるのが好適である。

【0016】

前記式(1)中のYは前記式(2)又は前記式(3)で示される基を意味する。なお、前記式(2)および前記式(3)において R^2 および R^3 は並びに R^5 および R^6 は、それぞれ独立して水素原子、フッ素原子または炭素数1~4のアルキル基を意味する。炭素数1~4のアルキル基としては、置換基 R^1 と同義である。また、前記式(2)における R^4 は、メチル基またはエチル基である。また式(2)における p は0~4の整数であるが、合成の容易さ、耐熱性の観点から好適には0または1の整数であり、特に0の整数が好ましい。さらに前記式(3)における q は0~4の整数であるが、合成の容易さ、耐熱性の観点から好適には0または1の整数であり、特に0の整数が好ましい。

【0017】

前記式(1)において、1位及び3位以外に結合する基-Yの数を表す m は0~2の整数であるが、得られる硬化体の耐熱性、可とう性、溶解性の観点から、 m は0または1であるのが好適であり、特に m は0であることが好ましい。なお、 m が1又は2のとき、基-Yの結合位置は特に限定されないが、5位又は6位であるのが好適である。

【0018】

前記式(1)で示される硬化性アダマンタン化合物の中でも n 、 p 及び q が全て0である硬化性アダマンタン化合物が好適である。好適な化合物を具体的に例示すれば、1, 3-ビス[(3-エチルオキシタン-3-イル)メトキシ]アダマンタン、5, 7-ジメチル-1, 3-ビス[(3-エチルオキシタン-3-イル)メトキシ]アダマンタン、1, 3, 5-トリス[(3-エチルオキシタン-3-イル)メトキシ]アダマンタン、1, 3-ビス[(3-エチルオキシタン-3-イル)メチレンオキシメチル]アダマンタン、1, 3, 5-トリス[(3-エチルオキシタン-3-イル)メチレンオキシメチル]アダマンタン等のオキシタニル基を有するアダマンタン化合物、1, 3-ビス(グリシジルオキシ)アダマンタン、5, 7-ジメチル-1, 3-ビス(グリシジルオキシ)アダマンタン、1, 3, 5-トリス(グリシジルオキシ)アダマンタン、1, 3-ビス(グリシジルオキシメチル)アダマンタン、1, 3, 5-トリス(グリシジルオキシメチル)アダマンタン等のエポキシ基を有するアダマンタン化合物を挙げることができる。

【0019】

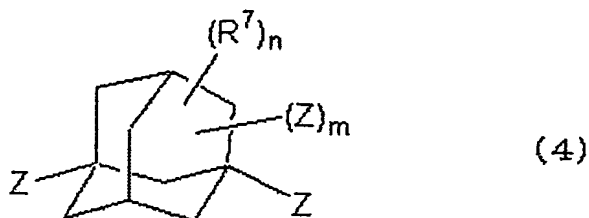
これらのなかでも、得られる硬化体の耐熱性が高く、かつ製造が容易であることから、特に1, 3-ビス[(3-エチルオキシタン-3-イル)メトキシ]アダマンタン、1, 3, 5-トリス[(3-エチルオキシタン-3-イル)メトキシ]アダマンタン等のオキシタニル基を有するアダマンタン化合物、1, 3-ビス(グリシジルオキシ)アダマンタン、1, 3, 5-トリス(グリシジルオキシメチル)アダマンタン等のエポキシ基を有するアダマンタン化合物を挙げることができる。

【0020】

本発明の硬化性アダマンタン化合物の製造方法は特に制限されないが、次のような方法により好適に製造することができる。即ち、下記式(4)

【0021】

【化4】

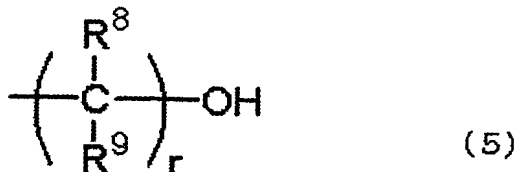


【0022】

〔式中、 R^7 は式 (1) の R^1 と同義であり、 Z は、下記式 (5)

【0023】

【化5】



【0024】

〔式中、 R^8 及び R^9 は、それぞれ前記式 (2) における R^2 及び R^3 又は前記式 (3) における R^5 及び R^6 と同義であり、 r は 0～4 の整数である。〕

で示される基であり、 m は 0～2 の整数であり、 n は 0～2 の整数である。〕

で表される、橋頭位 (3級炭素部位) に少なくとも 2 つの水酸基を有するアダマンタン化合物を金属アルコラート化し、次いで脱離基を有するオキセタン化合物あるいはエポキシ化合物と反応させることにより得ることができる。

【0025】

上記式 (4) で表される原料化合物を具体的に例示すると、1, 3-アダマンタンジオール、5-エチル-1, 3-アダマンタンジオール、5, 7-ジメチル-1, 3-アダマンタンジオール、1, 3, 5-アダマンタントリオール、1, 3, 6-アダマンタントリオール、7-エチル-1, 3, 5-アダマンタントリオール、1, 3, 5, 7-アダマンタンテトラオール、1, 3-ビス (ヒドキシメチル) アダマンタン、1, 3, 5-トリス (ヒドロキシメチル) アダマンタン、1, 3-ビス (ヒドキシパーフルオロメチル) アダマンタン等が挙げられる。

【0026】

これらの化合物は、アダマンタンあるいはアルキルアダマンタンを酸化する、或いはハロゲン化アダマンタンを加水分解することにより容易に得ることができる。上記酸化の方法としては、特開昭 42-16621 号公報および特開平 2-104553 号公報に開示されているクロム酸酸化法、特開 2000-219646 号公報および特開 2001-26563 号公報に開示されているルテニウム化合物および次亜塩素酸塩を用いた酸化法、特開平 8-38909 号公報又は特開平 9-327626 号公報および特開平 10-286467 号公報に開示されているヒドロキシフタルイミドを触媒とした酸化法等が採用できる。また、上記加水分解法としては特開平 2-196744 号公報および特開平 3-118342 号公報に開示されているような臭素化アダマンタンの加水分解法等が採用できる。

【0027】

上記式 (4) で示されるアダマンタン化合物のアルコラート化は、溶媒中、塩基性化合物と反応させることにより行うことができる。このとき使用する塩基性化合物としては、ナトリウム等のアルカリ金属；水素化ナトリウム等のアルカリ金属水素化物；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物等が挙げられる。上記塩基性化合物

の使用量は特に制限されないが、前記式(4)で示されるアダマンタン化合物に含まれる水酸基1モルに対して0.5~5.0モル、特に1.0~1.5モルとなる量を使用するのが好ましい。

【0028】

上記反応に用いる溶媒としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。

【0029】

上記反応の反応温度は特に制限されないが、塩基性化合物としてアルカリ金属、またはアルカリ金属水素化物を使用する場合は0~80℃、アルカリ金属水酸化物を使用する場合は30~130℃が好ましい。また、反応時間は反応温度にもよるが、通常は1~10時間程度である。

【0030】

アダマンタン化合物をアルコラート化した後、続いて脱離基を有するオキセタン化合物または脱離基を有するエポキシ化合物を添加することにより、本発明の硬化性アダマンタン化合物を得ることが出来る。

【0031】

上記脱離基を有するオキセタン化合物または脱離基を有するエポキシ化合物の使用量は特に制限されないが、前記式(4)で示されるアダマンタン化合物に含まれる水酸基1モルに対して0.5~5.0モル、特に1.0~1.5モルとなる量を使用するのが好ましい。

【0032】

上記反応の反応温度は特に制限されないが、0~130℃が好ましい。また、必要に応じてオートクレープ等の加圧装置を用いて反応を行ってもよい。また、反応時間は反応温度にもよるが、通常は1~48時間程度である。なお、反応速度向上のため、よう化カリウム等の添加剤を使用してもよい。

【0033】

前記反応後、反応液を塩酸等の酸で中和後、精製処理を行うことにより、本発明の硬化性アダマンタン化合物を得ることが出来る。

【0034】

前記反応で使用する脱離基を有するオキセタン化合物としては、例えば、3-アルキル-3-ヒドロキシメチルオキセタンのp-トルエンスルホン酸エステル等が挙げられる。該化合物の合成法については、スペイン特許第2073995号公報に開示されている。具体的には、3-アルキル-3-ヒドロキシメチルオキセタンに R^3SO_2Cl （式中、 R^3 はp-トリル基等を示す）で表されるスルホニルクロリド化合物を適当な塩基性化合物、例えばピリジン等の存在下、有機溶媒中0℃~室温（25℃）で反応させることにより容易に合成することができる。

【0035】

また、前記反応で使用する脱離基を有するエポキシ化合物としては、例えば、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン等が挙げられる。

【0036】

本発明の硬化性アダマンタン化合物は、アダマンタン骨格を有しているため優れた光学特性及び耐熱性を有する硬化体を与えるばかりでなく、オキセタン基もしくはエポキシ基がアダマンタン骨格に導入されているので、重合時収縮が小さいという特徴を有する。

【0037】

本発明のアダマンタン化合物は、単独重合したときに得られる上記の特性を生かして各種プラスチック基板原料、コーティング材原料、接着剤原料、封止材原料等に好適に使用することができる。なお、本発明の硬化性アダマンタン化合物をこの様な用途に使用する場合には、本発明の硬化性アダマンタン化合物と反応可能な他の硬化性化合物（以下、共

反応剤と称す)とを併用することもできる。

【0038】

該共反応剤は、本発明の硬化性アダマンタン化合物と反応可能なものであれば特に限定されず、目的とする用途に応じて必要な物性を与えるものを適宜選択して使用すれば良い。このような目的で利用できる共反応剤としてはオキセタン化合物、エポキシ化合物、カチオン重合性モノマーを挙げることが出来るが、具体的に例示すれば、キシリレンジオキセタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-フェノキシメチルオキセタン等のオキセタン化合物、ビスフェノールAジグリシジルエーテル等のビスフェノールA型エポキシ化合物；ビスフェノールFジグリシジルエーテル等のビスフェノールF型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、グリシジルアミン型エポキシ化合物、ナフタレン型エポキシ化合物、シリコン系エポキシ化合物等のエポキシ化合物；イソブチルビニルエーテル、N-ビニルカルバゾール、p-メトキシスチレン、イソブテン等のカチオン重合性モノマーを挙げることが出来る。これらの共反応剤は1種又は2種以上を混合して使用できる。

【0039】

硬化性組成物の組成も目的に応じて適宜決定すればよいが、本発明の硬化性アダマンタン化合物を用いることによる物性改良効果の点から、硬化性化合物の総重量を基準として、本発明の硬化性アダマンタン化合物が10～98重量%、特に20～95重量%（残部が共反応剤となる。）の範囲で使用するのが好ましい。

【0040】

本発明の硬化性アダマンタン化合物、或いはこれと共反応剤の混合物を硬化させて硬化体を得る方法は特に制限されず、公知の方法を採用することができる。また、硬化に際しては、充填剤、カップリング剤、難燃剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、紫外線安定剤、酸化防止剤、着色防止剤、帯電防止剤、染料、顔料、香料等の各種添加剤や安定剤を必要に応じて混合して使用することができる。

【0041】

オキセタニル基を有する本発明の硬化性アダマンタン化合物は、カチオン重合によって硬化することが出来る。カチオン重合開始剤としては、通常オキセタニル基を有する化合物の硬化に使用されるもので良く、例えばトリフルオロ酢酸、トリフルオロ硫酸、クロルスルホン酸等のプロトン酸；三フッ化ホウ素、四塩化スズ、塩化鉄、五フッ化リン、五フッ化ヒ素、五フッ化アンチモン等のルイス酸とプロトン酸、水、アルコール等のカチオン源との組み合わせ選ばれる開始剤；ヨウ素等のカチオン生成物；ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート等のジアリールヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート等のトリアリールスルホニウム塩等の光カチオン開始剤等が挙げられる。カチオン開始剤の好ましい使用量は、本発明の硬化性アダマンタン化合物のオキセタニル基1当量当たり、0.01～10当量となるような量であり、さらに好ましくは、0.2～5当量である。

【0042】

また、エポキシ基を有する本発明の硬化性アダマンタン化合物は、硬化剤の使用、カチオン重合、アニオン重合等により硬化させることが出来る。硬化剤としては、通常のエポキシ化合物の硬化に使用されるものでよく、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、ノボラック樹脂等のフェノール誘導体、無水フタル酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸等の酸無水物；m-フェニレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラアミン、キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等のアミン化合物；ポリアミド等が挙げられる。これらの中で酸無水物が特に好ましい。硬化剤の好ましい使用量は、本発明の硬化性アダマンタン化合物のエポキシ基1当量当たり、エポキシ基と反応する官能基が0.6～1.5当量となるような量であり、さらに好ましくは、0.8～1.2当量である。エポキシ基に対する該官能基の割合が、0.6未満あるいは1.4を越えると、得られる硬化体の強度、耐水性が低下し易い。

【0043】

カチオン重合開始剤の種類および量は、前記オキセタン基を有する本発明の硬化性アダマンタン化合物の場合と同様である。アニオン重合開始剤としては、通常のエポキシ化合物の硬化に使用されるものでよく、例えばジブチルメチルアミン、ジウンデシルメチルアミン等の第3級アミン等が挙げられる。アニオン重合開始剤の好ましい使用量は、本発明の硬化性アダマンタン化合物のエポキシ基1当量当たり、エポキシ基と反応する官能基が0.01~10当量となるような量であり、さらに好ましくは、0.2~5当量である。

【0044】

エポキシ基を有する本発明の硬化性アダマンタン化合物には、上記成分以外の成分を含んでいても良い。特にすばやく硬化体を得るという観点から、特に硬化促進剤を挙げることができる。硬化促進剤は特に硬化剤と組み合わせて用いることが有効であり、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、ベンジルジメチルアミン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7等の3級アミン、またはこれらの有機酸塩、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール、またはこれらの有機酸塩、オクチル酸スズ等の有機酸金属塩、3フッ化ホウ素アミン塩、4級りん酸塩等が挙げられる。その好ましい使用量は、重合性アダマンタン化合物100重量部当たり、0.1~5重量部である。

【0045】

本発明の硬化性アダマンタン化合物の硬化処理方法は特に制限されないが、本発明の硬化性アダマンタン化合物及び、重合開始剤または硬化剤を含む硬化性組成物を、光カチオン重合開始剤を用いる場合には光照射によって、他のカチオン重合性開始剤、アニオン重合開始剤および硬化剤を用いる際には室温処理又は加熱処理により得ることが出来る。

【0046】

以下、本発明について実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0047】

実施例1

1, 3-ビス[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]アダマンタンの合成
窒素下、1, 3-アダマンタンジオール16.8g(0.1mol)、水素化ナトリウム5.3g(0.22mol)の脱水テトラヒドロフラン300ml液を、還流温度で2時間攪拌した。これに3-メチル-3-p-トルエンスルホニルオキセタン56.4g(0.22mol)を滴下し、よう化カリウム36.5g(0.22mol)を加えて、還流温度で12時間攪拌した。クロロホルム200mlを加え、水洗した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去して白色固体を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、白色固体2.39g(収率は7.1%)を得た。この化合物について、MASS, ¹H-NMRおよび元素分析を測定した結果、目的物である1, 3-ビス[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]アダマンタンであることが確認された。測定結果を以下に示す。

【0048】

MASS(EI): 分子量336(M⁺)

¹H-NMR(TMS標準): δ 1.1-2.0(m, 20H)、2.6-4.1(m, 12H)。

元素分析: C₂₀H₃₂O₄として

計算値: C; 71.39 H; 9.59

実測値: C; 71.76 H; 9.63

実施例2

5, 7-ジメチル-1, 3-ビス[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]アダマンタンの合成

実施例1において、1, 3-アダマンタンジオール16.8g(0.10mol)の代
出証特2004-3064716

わりに5, 7-ジメチル-1, 3-アダマンタンジオール19.6g (0.10mol)を用いた以外は同様の換作を行い、白色固体2.70g (収率は7.4%)を得た。この化合物について、MASS, $^1\text{H-NMR}$ および元素分析を測定した結果、目的物である5, 7-ジメチル-1, 3-ビス [(3-エチルオキセタン-3-イル) メトキシ] アダマンタンであることが確認された。測定結果を以下に示す。

【0049】

MASS (EI): 分子量364 (M^+)

$^1\text{H-NMR}$: δ 1.1-2.0 (m, 24H), 2.6-4.1 (m, 12H).

元素分析: $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_4$ として

計算値: C; 72.49 H; 9.95

実測値: C; 72.87 H; 9.88

実施例3

1, 3, 5-トリス [(3-エチルオキセタン-3-イル) メトキシ] アダマンタンの合成

実施例1において、1, 3-アダマンタンジオール16.8g (0.10mol)の代わりに1, 3, 5-アダマンタントリオール18.4g (0.10mol)を用い、水素化ナトリウムの量を7.9g (0.33mol)、3-メチル-3-p-トルエンシルホニルオキセタンの量を84.6g (0.33mol)とした以外は実施例1と同様な操作を行い、白色固体1.92g (収率は4.4%)を得た。この化合物について、MASS, $^1\text{H-NMR}$ および元素分析を測定した結果、目的物である1, 3, 5-トリス [(3-エチルオキセタン-3-イル) メトキシ] アダマンタンであることが確認された。測定結果を以下に示す。

【0050】

MASS (EI): 分子量436 (M^+)

$^1\text{H-NMR}$: δ 1.1-2.0 (m, 32H), 2.6-4.1 (m, 18H).

元素分析: $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_6$ として

計算値: C; 68.78 H; 9.23

実測値: C; 68.56 H; 9.54

実施例4

1, 3-ビス (グリシジルオキシ) アダマンタンの合成

窒素下、1, 3-アダマンタンジオール16.8g (0.10mol)、水素化ナトリウム5.3g (0.22mol)の脱水テトラヒドロフラン300ml液を、還流温度で2時間撹拌した。これにエピクロルヒドリン20.4g (0.22mol)を滴下し、さらに還流温度で12時間撹拌した。クロロホルム200mlを加え、水洗した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去して白色固体を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、白色固体1.79g (収率は6.4%)を得た。この化合物について、MASS, $^1\text{H-NMR}$ および元素分析を測定した結果、目的物である1, 3-ビス (グリシジルオキシ) アダマンタンであることが確認された。測定結果を以下に示す。

【0051】

MASS (EI): 分子量280 (M^+)

$^1\text{H-NMR}$: δ 1.1-2.0 (m, 14H), 2.7-4.1 (m, 10H).

元素分析: $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4$ として

計算値: C; 68.54 H; 8.63

実測値: C; 68.22 H; 8.85

実施例5

5, 7-ジメチル-1, 3-ビス (グリシジルオキシ) アダマンタンの合成

実施例4において、1, 3-アダマンタンジオール16.8g (0.10mol)の代わりに5, 7-ジメチル-1, 3-アダマンタンジオール19.6g (0.10mol)を用いた以外は同様の換作を行い、白色固体2.13g (収率は6.9%)を得た。この

化合物について、MASS, $^1\text{H-NMR}$ および元素分析を測定した結果、目的物である 5, 7-ジメチル-1, 3-ビス (グリシジルオキシ) アダマンタンであることが確認された。測定結果を以下に示す。

【0052】

MASS (EI) : 分子量 308 (M^+)

$^1\text{H-NMR}$: δ 1.1-2.0 (m, 18H) 、 2.7-4.1 (m, 10H) .

元素分析 : $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_4$ として

計算値 : C ; 70.10 H ; 9.15

実測値 : C ; 70.35 H ; 9.03

実施例 6

1, 3, 5-トリス (グリシジルオキシ) アダマンタンの合成

実施例 4 において、1, 3-アダマンタンジオール 16.8 g (0.10 mol) の代わりに 1, 3, 5-アダマンタントリオール 18.4 g (0.10 mol) 18.4 g を用い、水素化ナトリウムの量を 7.9 g (0.33 mol) 、エピクロルヒドリンの量を 30.5 g (0.33 mol) とした以外は実施例 1 と同様な操作を行い、白色固体 1.5 g (収率は 4.2%) を得た。この化合物について、MASS, $^1\text{H-NMR}$ および元素分析を測定した結果、目的物である 5, 7-ジメチル-1, 3-ビス (グリシジルオキシ) アダマンタンであることが確認された。測定結果を以下に示す。

【0053】

MASS (EI) : 分子量 352 (M^+)

$^1\text{H-NMR}$: δ 1.1-2.0 (m, 13H) 、 2.7-4.1 (m, 15H) .

元素分析 : $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_6$ として

計算値 : C ; 64.75 H ; 8.01

実測値 : C ; 65.11 H ; 8.23

実施例 7

1, 3-ビス (グリシジルオキシメチル) アダマンタンの合成

窒素下、1, 3-ビス (ヒドキシメチル) アダマンタン 19.6 g (0.10 mol) 、水素化ナトリウム 5.3 g (0.22 mol) の脱水テトラヒドロフラン 300 ml 液を、還流温度で 2 時間撹拌した。これにエピクロルヒドリン 20.4 g (0.22 mol) を滴下し、さらに還流温度で 12 時間撹拌した。クロロホルム 200 ml を加え、水洗した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去して白色固体を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、白色固体 1.9 g (収率は 6.7%) を得た。この化合物について、MASS, $^1\text{H-NMR}$ および元素分析を測定した結果、目的物である 1, 3-ビス (グリシジルオキシメチル) アダマンタンであることが確認された。測定結果を以下に示す。

【0054】

MASS (EI) : 分子量 308 (M^+)

$^1\text{H-NMR}$: δ 1.1-2.0 (m, 14H) 、 2.5-4.1 (m, 14H)

元素分析 : $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_4$ として

計算値 : C ; 70.10 H ; 9.15

実測値 : C ; 70.36 H ; 9.32

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 優れた光学物性および耐熱性を有する硬化体を与え、各種プラスチック基板原料、コーティング材原料、接着剤原料、封止材原料等として有用な新規な硬化性アダマンタン化合物を提供する。

【解決手段】 1, 3-ビス ((3-オキセタニル) プロポキシ) アダマンタンのようなアダマンタン環の1位と3位に硬化性基としてのオキセタン基もしくはエポキシ基が導入された下記式(1)で示される硬化性アダマンタン化合物。

【化1】

式中、 R^1 は炭素数1～4のアルキル基またはフッ素原子であり、 n は0～2の整数であり、 Y はオキセタン基もしくはエポキシ基を含む基であり、 m は0～2の整数である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-324268
受付番号	50301534465
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0096
作成日	平成15年 9月22日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 9月17日

特願 2003-324268

ページ： 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003182]

1. 変更年月日

2003年 4月23日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県周南市御影町1番1号

氏 名

株式会社トクヤマ